Über die Bildung ungesättigter Ketonbasen aus Furfurol und aromatischen Aminen und ihre Konstitution

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Johannes Meyer

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juni 1937
Tag der Promotion: 15. August 1937

Jena 1937

Universitäts-Buchdruckerei Gustav Neuenhahn, Jena

N 40

Referenten: Dozent Dr. phil. habil. Th. Boehm
Professor Dr. C. Mannich

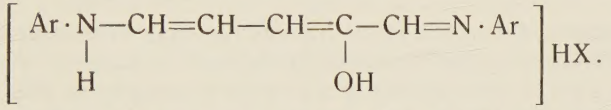
Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535702_0192

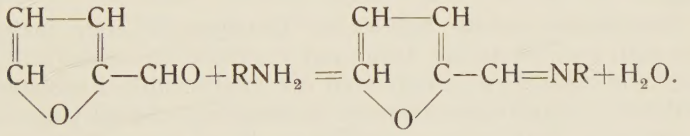
Theoretischer Teil.

Bei Gegenwart von Säure vereinigt sich Furfurol mit primären aromatischen Aminen im Verhältnis 1:2 zu violett bis blau gefärbten Salzen von der allgemeinen Formel:

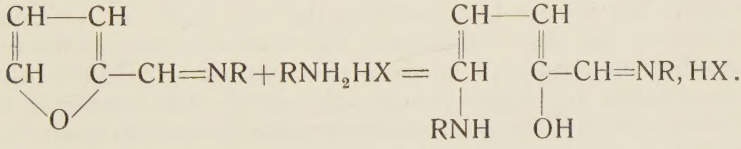


Der Furanring wird also bei der Reaktion aufgespalten. Die von Stenhouse[1]) entdeckte Reaktion verläuft nach Zincke und Mühlhausen[2]) in zwei Phasen. Zunächst entsteht aus Furfurol und Arylamin unter Wasserabspaltung das Azomethin (Schiffsche Base). In der zweiten Phase tritt unter Addition des Arylaminsalzes Aufspaltung des Furanringes ein:

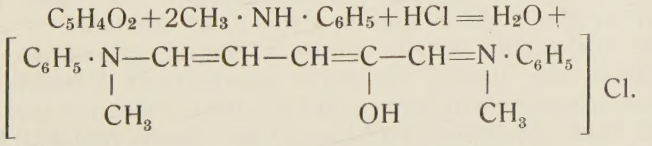
1.



2.



In analoger Weise reagieren die sekundären aromatischen Amine[3]), z. B. Methylanilin:

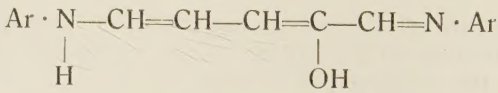


1) A. **156,** 200 (1870).

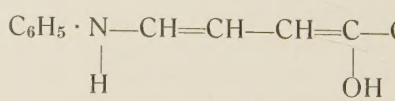
2) B. **38,** 3824 (1905); vergleiche auch W. König, Journ. f. prakt. Chem. [2] **72,** 555 (1905), und Dieckmann u. Beck, B. **38,** 4122 (1905).

3) W. König, B. **67,** 1274 (1934); Schiff, A. **201,** 355 (1880), A. **239,** 353 (1887).

Von O. Fischer, Balling und Aldinger[4]) ist später gezeigt worden, daß die Aufspaltung des Furanringes auch bei Abwesenheit von Säuren erfolgt. Die Forscher glaubten, auf diese Weise auch die Farbstoffbasen



zum ersten Male isoliert zu haben, die man früher vergeblich aus den Salzen darzustellen versucht hatte. Vor kurzem ist es schließlich Boehm und Loewenstein[5]) gelungen, die Stammsubstanz der Farbstoffe, das Furfuranilin von Stenhouse,



in kristallinem Zustand durch Zersetzung der Farbsalze zu erhalten.

Gleichzeitig wurde bei dieser Gelegenheit aber festgestellt: Wenn man zwei Moleküle Anilin auf Furfurol einwirken läßt, (ohne Zusatz von Säure), so erhält man die Furfuranilin-Farbbase nicht. Es entsteht vielmehr eine isomere Verbindung, die im Gegensatz zu der aus den Farbsalzen erhältlichen Base keine farbigen Salze liefert. Die nähere Untersuchung der von O. Fischer und Mitarbeitern aus den Nitranilinen und Furfurol dargestellten „Farbstoffbasen" ergab, daß diese Substanzen gleichfalls nicht die eigentlichen Farbbasen waren. Sie waren nicht identisch mit den Basen, die sich aus den entsprechenden Farbsalzen nach Boehm und Loewenstein gewinnen lassen.

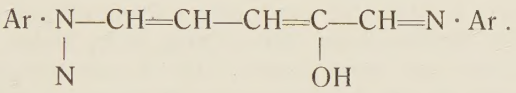
Inzwischen sind von W. König[6]) sowie von Boehm und Ritterling[7]) auch Farbbasen aus sekundären Aminen und Furfurol dargestellt worden. Isomere Basen, die keine farbigen Salze liefern, wurden in diesem Falle nicht erhalten.

Die vorliegende Arbeit wurde in Angriff genommen, um die Konstitution der Basen, die durch unmittelbare Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Furfurol entstehen und, ebenso wie die oben erwähnten Farbbasen, aus einem Molekül Furfurol

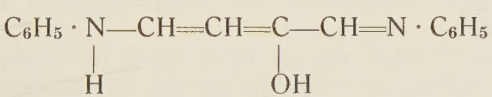
4) Journ. f. prakt. Chem. **100,** 107 (1920).
5) Dissertation Loewenstein, Berlin 1931.
6) B. **67,** 1288 (1934).
7) Dissertation Ritterling, Berlin 1935.

und zwei Molekülen Arylamin zusammengesetzt sind, zu ermitteln und die Zusammenhänge zwischen diesen Basen und den isomeren Farbbasen aufzuklären. Angesichts dessen, daß die Furfurolfarbstoffe, die eine eigene Farbstoffklasse (Polymethinfarbstoffe) darstellen, in farbentheoretischer Hinsicht eine erhebliche Bedeutung besitzen und in den letzten Jahren sogar Ausgangspunkt einer neuen, umfassenden Farbstofftheorie (W. König[8])) geworden sind, schien die Lösung der Aufgabe von einigem Interesse zu sein.

Die aus Furfurol und den primären aromatischen Aminen zusammengesetzten Farbbasen, die sich unter besonderen Bedingungen aus den Farbsalzen darstellen lassen, besitzen nach den bisherigen Untersuchungen die folgende Konstitution:

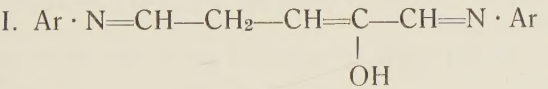


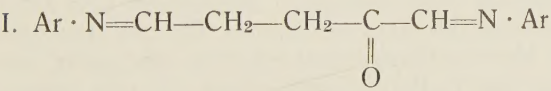
Aus der Formel ist zu ersehen, daß die Basen Enole sind und gleichzeitig eine Enamingruppe enthalten. Es ist verständlich, daß derartige Substanzen nicht sehr beständig sind. Versucht man z. B. die Furfuranilin-Farbbase



aus Alkohol umzukristallisieren, so verharzt die Substanz zum Teil, zum Teil wandelt sie sich in die isomere Base um, die bei der direkten Kondensation von Furfurol mit Anilin erhalten wird.

Für diese isomere Base kommen, wenn man von einer möglichen Ringstruktur absieht, die nachstehenden Formeln in Betracht:





8) Journ. f. prakt. Chem. **112,** 1 (1926).

III. $Ar \cdot N(H)-CH=CH-CH_2-C(=O)-CH=N \cdot Ar$

IV. $Ar \cdot N(H)-CH_2-CH=CH-C(=O)-CH=N \cdot Ar$

Die Ergebnisse der Untersuchung sprechen, wie vorweggenommen werden soll, für die Formel IV. Es wurde zunächst festgestellt, daß die Furfuranilin-Isobase sich wie eine einwertige Base verhält und mit Salzsäure und Oxalsäure Salze liefert. Die Salze sind zum Unterschied von den stark gefärbten Salzen, die die Furfuranilin-Farbbase liefert, farblos. Sie sind sehr unbeständig und zersetzen sich rasch beim Aufbewahren. Es ist also nicht sicher, ob es sich bei diesen Salzen um Ammonium- oder Azomethinsalze handelt. Daß aber in den Isobasen ebenso wie in den eigentlichen Farbstoffbasen eine sekundäre Aminogruppe neben einer Azomethingruppe enthalten ist, folgt aus den nachstehenden Reaktionen.

Die Isobasen lassen sich benzoylieren. Dabei entstehen Monobenzoylderivate, die keine Salze mehr liefern. Die Benzoylierung hat am Stickstoff angegriffen, denn bei der Zersetzung der Benzoylverbindungen mit alkoholischer Salzsäure entsteht in annähernd quantitativer Menge Benzanilid.

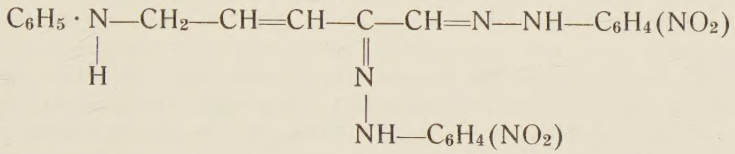
Das zweite Stickstoffatom liegt in Form einer Azomethingruppe vor, denn bei der Einwirkung von Maleinsäureanhydrid in Chloroformlösung spaltet sich allmählich Maleinsäure-monoanilid ab. Diese Reaktion ist nach P a r o l a [9]) charakteristisch für Schiffsche Basen. Schließlich geht die Anwesenheit der Azomethingruppe daraus hervor, daß bei der Hydrierung (s. unten) eine neue sekundäre Amingruppe auftritt. Diesen Befunden entspricht die nachstehende Formel:

$$Ar \cdot N(CO \cdot C_6H_5)-CH_2-CH=CH-C(=O)-CH=N \cdot Ar .$$

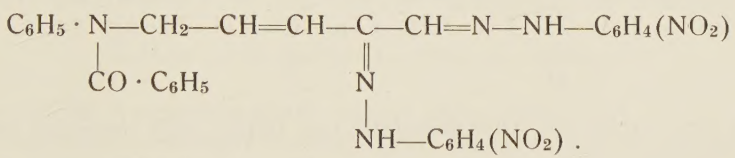
Die weiteren Untersuchungen erstreckten sich auf die Ermittlung der Funktion des Sauerstoffatoms. Bei der Benzoylierung wird lediglich ein Monobenzoylderivat erhalten, und zwar, wie eben dargelegt wurde, eine N-Benzoylverbindung. Es war daher der Schluß

9) Gaz. chim. ital. **64**, 919—31 (1934).

berechtigt, daß das Sauerstoffatom nicht als Hydroxyl, sondern als Carbonyl vorliegt. Die Anwendung von Carbonylreagenzien, wie Semicarbazid und Hydroxylamin, ergab allerdings zunächst kein eindeutiges Resultat. Es war zwar stets eine Kondensation zu beobachten. Die ausgeschiedenen Kondensationsprodukte waren aber amorph und offensichtlich von heterogener Zusammensetzung. Schließlich gelang es aber, mit Hilfe von p-Nitrophenylhydrazin einheitliche Produkte zu gewinnen. Die Analyse ergab, daß dem Produkt, das aus der Anilin-Isobase entsteht, die Formel



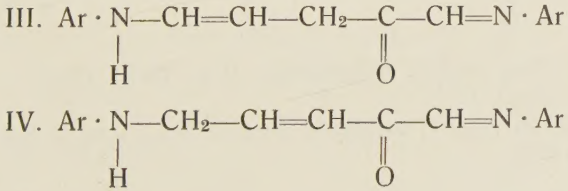
zukommt. Ein analoges Produkt entsteht aus der Benzoylbase:



Bei der Reaktion wird also neben der normalen Reaktion an der Carbonylgruppe ein Molekül Anilin abgespalten und durch das p-Nitrophenylhydrazin ersetzt. Die Anwesenheit der Carbonylgruppe ist aber bewiesen.

In den Farbbasen und in den Farbstoffsalzen liegt das Sauerstoffatom, wie aus früheren Arbeiten mit Sicherheit hervorgeht, als Hydroxyl vor, d. h. also, die Farbbasen sind Enole, während die Isobasen Ketone sind. Sie sollen von nun an als Ketobasen bezeichnet werden.

Von den vier Formeln, die zur Auswahl standen, sind nach diesen Befunden die Formeln I und II bereits ausgeschaltet. Es verbleiben nur noch die zwei tautomeren Formeln III und IV, von denen wieder



die Formel III, die eine Enamingruppe aufweist, nur wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Das Problem der Enamin-Aldimid-Tautomerie, um das es sich hier handelt, ist in den letzten Jahren mehrfach untersucht worden. Nach v. Auwers und Wunderling[10]) ist die normale Form die Aldimid- bzw. Ketimid-Struktur. Von den zwei tautomeren Gruppierungen a) und b)

a) $R \cdot NH—CH=CH \cdot R$

b) $R \cdot N=CH—CH_2 \cdot R$

existiert nachweislich nur die zweite. Abweichend von dieser Regel verhalten sich solche Verbindungen, in denen das β-C-Atom mit $CO \cdot R$ oder COOR oder CN verbunden ist. In diesen Fällen kann an die Stelle der Aldimid-Form b) die Enamin-Form a) treten.

Eine Substanz von der Formel

$$Ar \cdot \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}—CH=CH—CH_2—\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}—CH=N \cdot Ar$$

fällt nicht unter die Ausnahmefälle und müßte sich demnach in die Verbindung

$$Ar \cdot N=CH—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}—CH=N \cdot Ar$$

umwandeln. Sie würde zwei Azomethingruppen enthalten.

Das ist aber in der Ketobase nicht der Fall, denn es ist bewiesen, daß eines der zwei Stickstoffatome eine sekundäre Aminogruppe bildet. Wenn aber das Enamin nicht existenzfähig ist, so muß die Ketobase, die sich durch eine bemerkenswerte Beständigkeit auszeichnet, eine andere Konstitution besitzen.

Die Konstitution muß der Formel IV

$$Ar \cdot \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}—CH_2—CH=CH—\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}—CH=N \cdot Ar$$

entsprechen. Eine andere Möglichkeit liegt nicht vor.

---

10) B. **65**, 70 (1932); vergleiche auch v. Auwers u. Susemihl, B. **63**, 1072 (1930).

Die Formel IV steht im Einklang mit der Erfahrung, daß Substanzen mit isolierten Doppelbindungen das Bestreben haben, in energieärmere Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen überzugehen.

Einige interessante Beobachtungen wurden weiterhin bei der katalytischen Hydrierung gemacht. Die Reduktion wurde zunächst mit Hilfe von Palladium durchgeführt. Entgegen der Erwartung wurde hierbei nur ein Molekül Wasserstoff aufgenommen, und es stellte sich heraus, daß die Hydrierung an der Azomethingruppe angegriffen hatte, denn die Hydrierungsprodukte waren Diamine. Sie vereinigten sich mit zwei Molekülen Chlorwasserstoff zu beständigen Salzen und lieferten Dibenzoylderivate. Daß die Carbonylgruppe, die sich jetzt ohne Schwierigkeit in den Hydrierungsprodukten nachweisen ließ, nicht reduziert wurde, widerspricht nicht den allgemeinen Erfahrungen. Dagegen erschien es verwunderlich, daß die zweifellos vorhandene C=C-Doppelbindung intakt geblieben war. Doch liegen schon ähnliche Beobachtungen vor. Skita und Pfeil[11]) berichten z. B., daß bei der Hydrierung der Schiffschen Base

$$C_4H_3O—CH=C(CH_3)—CH=N—C_6H_{11}$$

ebenfalls die Azomethingruppe zuerst angegriffen wird.

Die unter denselben Bedingungen durchgeführte Hydrierung der Monobenzoylketobasen nahm den gleichen Verlauf:

$$Ar \cdot N(CO \cdot C_6H_5)—CH_2—CH=CH—C(=O)—CH=N \cdot Ar + H_2 =$$

$$Ar \cdot N(COC_6H_5)—CH_2—CH=CH—C(=O)—CH_2—NH \cdot Ar\,.$$

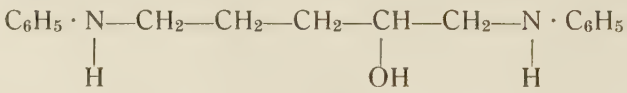
Die Reaktionsprodukte sind einwertige Basen, die beständige Hydrochloride und Nitrosamine liefern. Durch weitere Benzoylierung entstehen die gleichen nichtbasischen Dibenzoylderivate, die aus den Dihydroketobasen erhalten werden:

$$Ar \cdot N(COC_6H_5)—CH_2—CH=CH—C(=O)—CH_2—N(CO \cdot C_6H_5) \cdot Ar\,.$$

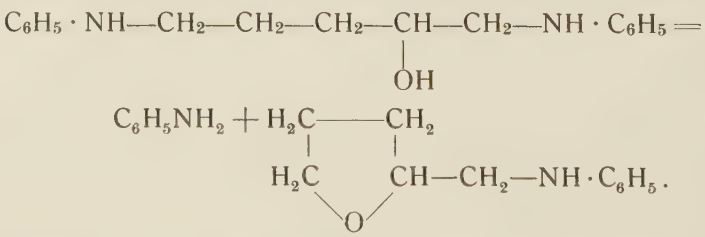
11) A. **485**, 157 (1931).

Einen anderen Verlauf nahm die Hydrierung, als an Stelle von Palladium Platinoxyd verwendet wurde. Es gelang nunmehr, ein zweites Molekül Wasserstoff in die Ketobasen einzuführen. Die Tetrahydrobasen sind nach wie vor Ketone und verhalten sich ähnlich wie die Dihydroprodukte, d. h. sie sind Diamine. Sie liefern nur zweifach acylierte Derivate und enthalten demnach kein alkoholisches Hydroxyl. Das zweite Molekül Wasserstoff lagerte sich also an die Kohlenstoffdoppelbindung an.

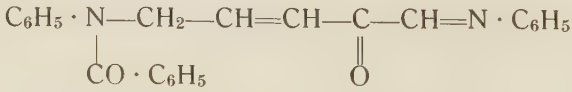
Bei der Hydrierung mit Platin wurde im übrigen stets etwas mehr als die für zwei Moleküle berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Es gelang schließlich, und zwar dadurch, daß die Hydrierung bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart einer größeren Menge Platinoxyd durchgeführt wurde, die Aufnahme von drei Molekülen Wasserstoff zu erzwingen. Es gelang aber nicht, das Hexahydroprodukt



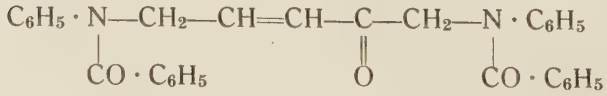
unversehrt zu isolieren. Das Produkt spaltet nämlich, offenbar unter dem Einfluß der erhöhten Temperatur, Anilin ab. Der Gedanke lag nahe, daß die Zersetzung im Sinne folgender Gleichung verläuft:



Diese Annahme fand ihre Bestätigung, als die benzoylierten Ketobasen



und



unter denselben Bedingungen der Hydrierung unterworfen wurden. In diesem Falle spaltet sich Benzanilid ab, welches zufolge seiner guten Kristallisationsfähigkeit leicht abgetrennt werden konnte.

Im Falle der Monobenzoylketobase wurde neben dem Benzanilid zunächst ein öliges Produkt erhalten, welches nach einiger Zeit kristallisierte und, wie die Analyse ergab, die Zusammensetzung $C_{11}H_{15}ON$ hatte. Die Spaltung ist also nach folgendem Schema verlaufen:

$$C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH(OH) - CH_2 - N(H) \cdot C_6H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 + C_{11}H_{15}ON .$$

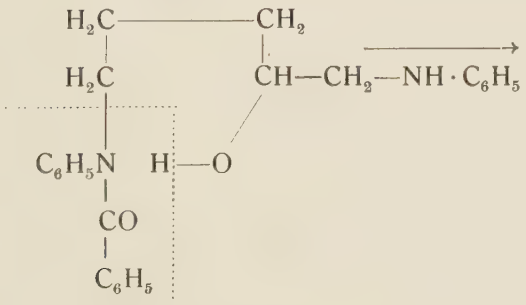
Die Substanz $C_{11}H_{15}ON$ liefert beständige Salze, ferner ein Nitrosamin. Sie läßt sich außerdem acylieren, und die Acylderivate liefern keine Salze mehr. Die Acylierung ist also am Stickstoff erfolgt.

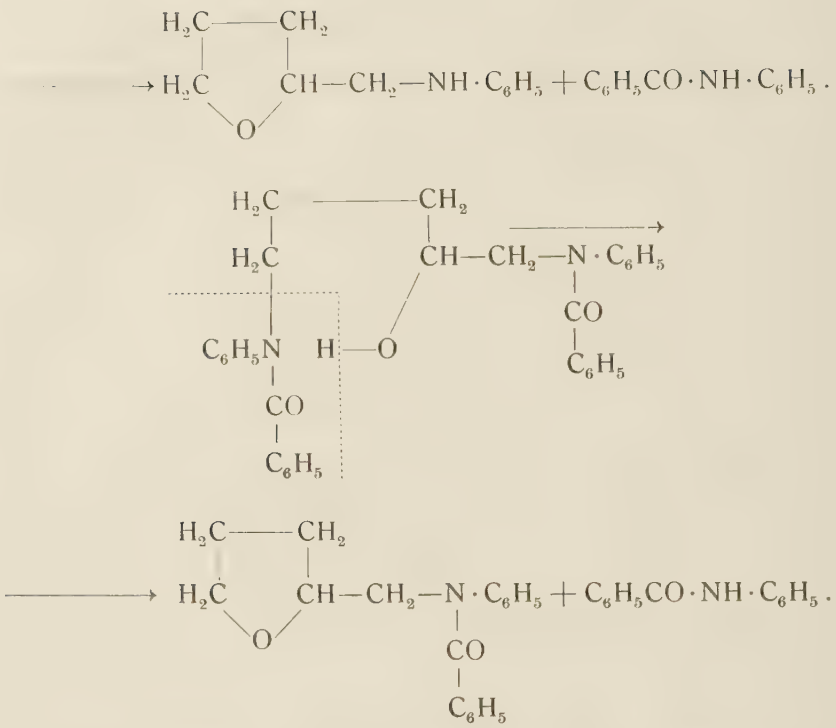
Im Falle der Dibenzoylketobase entstand bei der Hydrierung neben Benzanilid eine kristalline Substanz von der Zusammensetzung $C_{18}H_{19}O_2N$.

$$C_{31}H_{30}O_3N_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 + C_{18}H_{19}O_2N .$$

Die Substanz $C_{18}H_{19}O_2N$ erwies sich als identisch mit dem Benzoylderivat der Substanz $C_{11}H_{15}ON$.

Die nachstehenden Formelbilder veranschaulichen den Vorgang der Spaltung und zugleich die Konstitution der Substanzen $C_{11}H_{15}ON$ und $C_{18}H_{19}O_2N$, die demnach Tetrahydrofuranderivate sind.

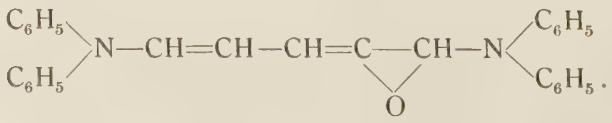




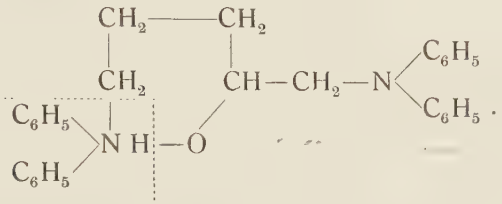
Die Ergebnisse der Hydrierung ergänzen und erhärten die vorangegangenen Versuche zur Feststellung der Konstitution der Ketobasen.

Es wurde schon gesagt, daß die Farbbasen, die sich aus den sekundären aromatischen Aminen und Furfurol darstellen lassen, nicht in isomere Basen umwandelbar sind. Bei der katalytischen Hydrierung erfahren diese Farbbasen aber analoge Veränderungen wie die aus den primären aromatischen Aminen und Furfurol entstandenen Ketobasen.

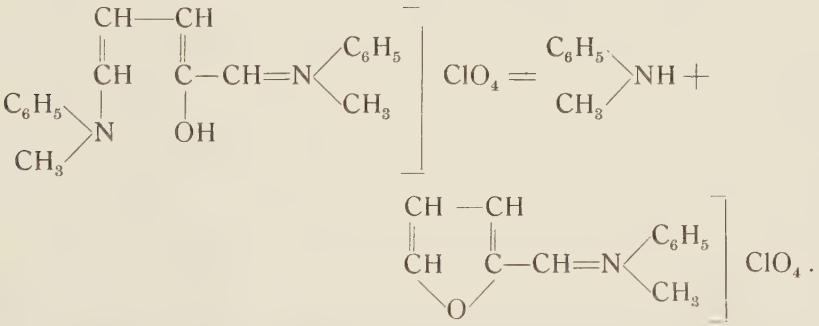
Als Untersuchungsobjekt diente die bereits von Ritterling dargestellte Diphenylaminfarbbase



Unter Aufnahme von drei Molekülen Wasserstoff spaltet sich die Diphenylaminfarbbase in folgendem Sinne:

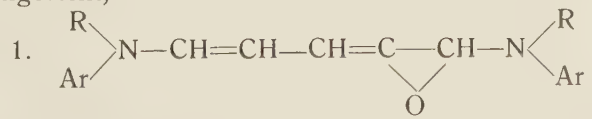


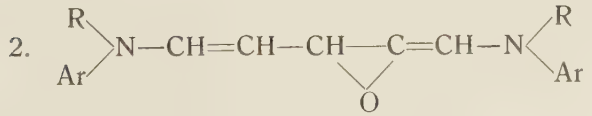
Dieses Verhalten der hydrierten Farbbasen steht in Parallele zu der Beobachtung von Ritterling, daß auch die Farbsalze der sekundären Amine zum Ringschluß neigen. Das Perchlorat der Methylanilin-Farbbase zum Beispiel spaltet beim Erwärmen mit Eisessig Methylanilin ab und geht in das Perchlorat des Furfuryliden-N-methyl-anilin über:



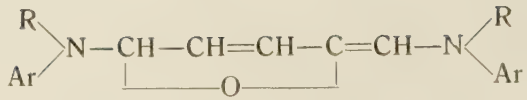
Außerdem aber bestätigt das Ergebnis der Hydrierung der Diphenylaminfarbbase die von Ritterling angegebene, aber bisher unbewiesene Formel der aus den sekundären Aminen und Furfurol entstehenden Farbbasen.

Von W. König [12]) werden drei verschiedene Formeln als möglich hingestellt,



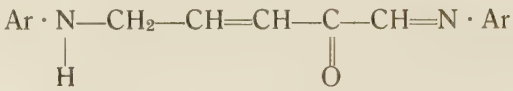


12) B. **67**, 1285 (1934).

3. 

von denen W. König der Formel 3 den Vorzug gibt. Diese Formel läßt sich mit den Beobachtungen der Hydrierung nicht in Einklang bringen. Unter Mitberücksichtigung der sonstigen Feststellungen von Ritterling[13]) darf die Formel 1 nunmehr als bewiesen gelten.

Wie im Versuchsteil des näheren beschrieben ist, lassen sich auch Ketobasen der allgemeinen Formel



gewinnen, in denen zwei verschiedene aromatische Reste enthalten sind. Sie wurden zu Beginn der Arbeit dargestellt, um die Lage der Azomethingruppe festzulegen. Sie seien hier nur kurz erwähnt.

Schließlich gelang es aber, erstmalig auch Kondensationsprodukte aus Furfurol, Anilin und einer aliphatischen Base, nämlich Piperidin, herzustellen. Die Reaktion erfolgt im Sinne der Gleichung

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + C_5H_{10} \cdot NH + C_5H_4O_2 = H_2O + C_{16}H_{20}ON_2 .$$

Es wurden auch in diesem Falle zwei isomere Substanzen von der Formel $C_{16}H_{20}ON_2$ erhalten, deren Schmelzpunkte weit auseinanderliegen. Die tiefer schmelzende Base liefert beständige, farblose Salze. Aus der höher schmelzenden Substanz konnten keine Salze dargestellt werden, weil sie durch Säuren zersetzt wird. Es ist bemerkenswert, daß die piperidinhaltigen Verbindungen im Gegensatz zu den rein aromatischen analogen Verbindungen keinen Farbstoffcharakter besitzen.

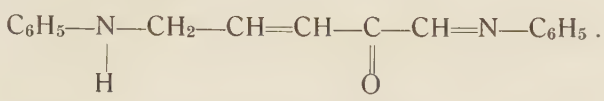
Es wurden Versuche in die Wege geleitet, um die Konstitution der beiden Substanzen zu ermitteln. Die Untersuchungen gestalteten sich aber wegen der Zersetzlichkeit der Substanzen äußerst schwierig und wurden daher nach einiger Zeit aufgegeben. Die Aufklärung der Reaktion muß einer künftigen, speziellen Untersuchung vorbehalten bleiben.

13) l. c.

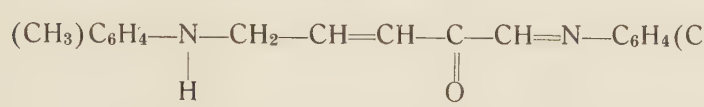
Praktischer Teil.

Als Ausgangsmaterial für den größeren Teil der nachstehenden Versuche dienten die folgenden Verbindungen:

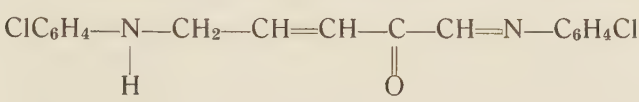
I. 1-Anilino-5-phenylimino-4-oxo-penten-(2)



II. 1-(p-Toluidino)-5-(p-tolylimino)-4-oxo-penten-(2)



III. 1-(p-Chloranilino)-5-(p-chlorphenylimino)-4-oxo-penten-(2)



Sie sind erstmalig von Loewenstein[14]) dargestellt, aber anders formuliert worden. Zu ihrer Darstellung wurde ein Molekül Furfurol mit zwei Molekülen Arylamin kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt.

Die harzartigen Reaktionsprodukte wurden in Äther gelöst. Nach längerem Stehen (2—3 Tage) schieden sich die Ketobasen in fast farblosen Kristallen ab, die nach einmaligem Umlösen aus Aceton analysenrein waren.

Unter besonderen Vorsichtsmaßregeln lassen sich aus den Ketobasen Salze herstellen.

Hydrochlorid der Base I.

1,0 g der Base I wurde in 100 ccm trockenem Äther gelöst. Zu der Lösung wurde zunächst eine kleine Menge ätherischer Salzsäure tropfenweise zugegeben. Der entstehende Niederschlag

14) Dissertation, Berlin 1931.

wurde abfiltriert und verworfen. Das Filtrat wurde weiterhin mit ätherischer Salzsäure versetzt, bis keine Fällung mehr erfolgte. Es wurde ein farbloses, kristallinisches Pulver erhalten, das sich in kleineren Mengen aus Aceton umlösen ließ. In kristallinem Zustand kann das Hydrochlorid im Exsikkator längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden. Lange prismatische Nadeln, die bei 100° unscharf schmelzen.

0,1462 g Sbst.: 12,0 ccm N (24°, 748 mm).
$C_{17}H_{16}ON_2$+HCl (300,6): Ber.: N 9,32.
Gef.: N 9,30.

Oxalat der Base I.

Die Lösung von 1,3 g Ketobase I in 100 g trockenem Äther wurde mit 0,23 g (½ Mol.) wasserfreier Oxalsäure, gelöst in einem Alkohol-Äther-Gemisch, versetzt. Nach dem Abstellen auf Eis fiel in quantitativer Ausbeute das neutrale Oxalat der Base als mikrokristallines Pulver aus. Es läßt sich, allerdings unter Verlusten, aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Äther umlösen. Lange, farblose Prismen vom Schmp. 175°.

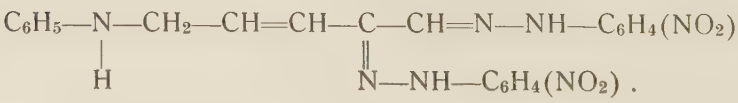
0,1515 g Sbst.: 11,8 ccm N (19°, 748 mm).
$(C_{17}H_{16}ON_2)_2+C_2H_2O_4$ (618,3): Ber.: N 9,06.
Gef.: N 8,98.

Einwirkung von p-Nitrophenylhydrazin.

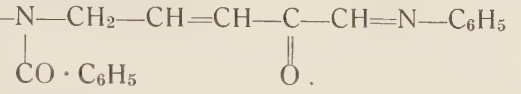
0,5 g Ketobase I wurden in 20 ccm Methanol gelöst und zu der warmen Lösung 0,58 g (2 Mol.) p-Nitrophenylhydrazin und 2 Tropfen Essigsäure gegeben. Die Mischung wurde 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt und dann stehengelassen. Hierbei schied sich das Reaktionsprodukt in Gestalt eines ziegelroten Pulvers fast quantitativ ab. Schmp. 220—223°. Die Substanz ist in Alkohol, Dioxan und Aceton kaum löslich und konnte nicht umkristallisiert werden.

0,1188 g Sbst.: 22,2 ccm N (22°, 760 mm).
$C_{23}H_{21}O_4N_7$ (459,2): Ber.: N 21,35.
Gef.: N 21,60.

Der Substanz dürfte die nachstehende Formel zukommen:



IV. 1-(Benzoylanilino)-5-phenylimino-4-oxo-penten-(2).



2,5 g der Ketobase I wurden in 5 g Pyridin gelöst und mit 1,7 g (1,2 Mol.) Benzoylchlorid versetzt. Nach dem Abkühlen wurde die dunkelgefärbte Lösung mit 50 g Wasser versetzt, worauf sich ein Öl abschied, das beim Reiben mit einem Glasstab kristallinisch erstarrte. Die Kristalle wurden mit wenig Äther gewaschen und aus Alkohol umgelöst. Schmp. 161°. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ. Die Benzoylverbindung ist leicht löslich in Chloroform, Essigester und Aceton, etwas schwerer löslich in Alkohol. Aus Aceton kristallisiert das Benzoylderivat in langen, verfilzten Nadeln.

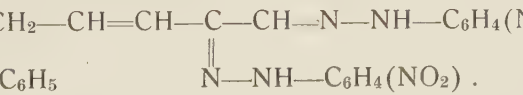
0,1294 g Sbst.: 8,4 ccm N (18°, 754 mm).
$C_{24}H_{20}O_2N_2$ (368,1): Ber.: N 7,61.
Gef.: N 7,56.

Einwirkung von p-Nitrophenylhydrazin.

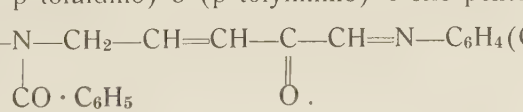
0,4 g Benzoylketobase IV wurden in 20 ccm Methanol gelöst und mit 0,41 g p-Nitropheylhydrazin (2 Mol.), sowie mit 2 Tropfen Essigsäure versetzt. Die Mischung wurde 2 Stunden lang am Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Während des Erhitzens schied sich das Reaktionsprodukt als ziegelrotes Kristallpulver ab. Die Ausbeute war praktisch quantitativ, das Produkt erschien aber zum Teil amorph. Bei Verwendung von 200 ccm Methanol wurde mit etwas geringerer Ausbeute ein durchgehend kristallines Produkt erhalten. Kleine, gelbe Nadeln. Schmp. 222—226°.

0,0856 g Sbst.: 13,0 ccm N (20°, 756 mm).
$C_{30}H_{25}O_5N_7$ (563,3): Ber.: N 17,42.
Gef.: N 17,60.

Der Substanz dürfte die nachstehende Formel zukommen:



V. 1-(Benzoyl-p-toluidino)-5-(p-tolylimino)-4-oxo-penten-(2).

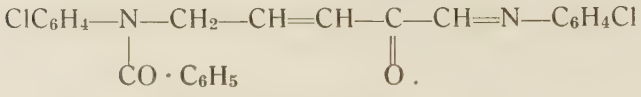


Das Benzoylderivat wurde aus der Base II und Benzoylchlorid mittels Pyridin dargestellt. Große, glänzende Prismen, Schmp. 166°.

0,0962 g Sbst.: 5,9 ccm N (18°, 760 mm).
$C_{26}H_{24}O_2N_2$ (396,2): Ber.: N 7,07.
Gef.: N 7,20.

Die Verbindung löst sich leicht in Chloroform, Essigester und Aceton, etwas schwerer in Alkohol.

VI. 1-(Benzoyl-p-chloranilino)-5-(p-chlorphenylimino)-4-oxo-penten-(2).



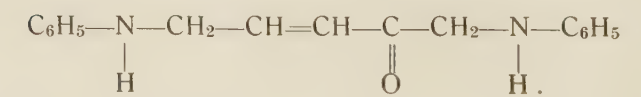
Das Benzoylderivat wurde aus der Base III und Benzoylchlorid mittels Pyridin hergestellt. Kleine, farblose Nadeln. Schmp. 172 bis 173°.

5,000 mg Sbst.: 12,035 mg CO_2, 1,910 mg H_2O.
0,1421 g Sbst.: 7,7 ccm N (17°, 755 mm).
11,889 mg Sbst.: 7,825 mg AgCl.
$C_{24}H_{18}O_2N_2Cl_2$ (437,1):
Ber.: C 65,89 H 4,15 N 6,41 Cl 16,32.
Gef.: C 65,65 H 4,27 N 6,33 Cl 16,28.

Die Verbindung löst sich in Aceton, Essigester und Alkohol, in Äther ist sie praktisch unlöslich.

Hydrierung des 1-Anilino-5-phenylimino-4-oxo-penten-(2).

VII. 1, 5-Bis-anilino-4-oxo-penten-(2).



13,2 g Ketobase I wurden in 100 ccm Aceton gelöst und mit Hilfe von Palladium-Bariumsulfat (3 g; 2,5% Pd) in einer Schüttelente hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff setzte die Reduktion in der Regel aus. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur eingedunstet und

der kristallinische Rückstand mit 200 ccm Methanol ausgekocht, wobei der größte Teil in Lösung ging. Der Rest wurde für sich aus 50 ccm Methanol umgelöst. Aus der ersten Lösung resultierten 9 g einer zwischen 110° und 115° schmelzenden Substanz, aus der zweiten 0,7 g eines nach vorherigem Sintern gegen 157° schmelzenden Produktes. Durch Behandeln mit Äther, in welchem die höher schmelzende Substanz fast unlöslich ist, gelang eine weitere Reinigung. Die Schmelzpunkte stiegen schließlich auf 119° für das Hauptprodukt bzw. auf 174° für das Nebenprodukt.

Die Verbindung vom Schmelzpunkt 119° löst sich in Alkohol, Aceton und Essigester, in Äther ist sie etwas schwerer löslich und kristallisiert in Prismen.

0,1273 g Sbst.: 0,3577 g CO_2, 0,0755 g H_2O.
0,1140 g Sbst.: 10,6 ccm N (20°, 749 mm).
$C_{17}H_{18}ON_2$ (266,2): Ber.: C 76,64 H 6,82 N 10,53.
Gef.: C 76,63 H 6,81 N 10,68.

Von dem bei 174° schmelzenden Nebenprodukt wurden bei den einzelnen Versuchen höchstens 5% in reinem Zustande erhalten. Es bildet große, durchsichtige Plättchen. Die Analyse ergab, daß das Nebenprodukt dem Hauptprodukt vom Schmp. 119° isomer ist.

4,418 mg Sbst.: 12,410 mg CO_2, 2,620 mg H_2O.
0,1364 g Sbst.: 12,3 ccm N (20°, 763 mm).
$C_{17}H_{18}ON_2$ (266,2): Ber.: C 76,64 H 6,82 N 10,53.
Gef.: C 76,61 H 6,64 N 10,55.

Im Hinblick auf die geringen Mengen und auf die Schwierigkeit der Reinigung wurde das isomere Nebenprodukt nicht näher untersucht.

Salze des 1, 5-Bis-anilino-4-oxo-penten-(2) (Ketobase VII).

Dihydrochlorid.

1,0 g der Base VII wurde in 3 ccm 10%iger Salzsäure gelöst und die Lösung in eine Kältemischung gestellt. Es wurden auf diese Art 0,6 g farblose Kristalle gewonnen. Aus der Mutterlauge konnten weitere Mengen Salz gewonnen werden. Das Hydrochlorid wurde aus Alkohol unter Zusatz von Äther umgelöst. Es stellte große, prismatische Nadeln dar, die bei 120° unscharf schmelzen. Das Salz ist in Wasser leicht löslich.

0,1100 g Sbst.: 7,9 ccm N (21°, 759 mm).
0,3805 g Sbst.: 22,1 ccm n/10 $AgNO_3$ (Volh.).
$C_{17}H_{18}ON_2+2HCl$ (339,1): Ber.: N 8,26 Cl 20,92.
Gef.: N 8,33 Cl 20,60.

Monohydrochlorid.

Das basische Hydrochlorid fiel auf Zusatz der berechneten Menge Salzsäure zu der ätherischen Lösung der Base aus. Es schmilzt bei etwa 120° und zersetzt sich beim Aufbewahren.

0,1103 g Sbst.: 9,0 ccm N (25°, 747 mm).
0,1583 g Sbst.: 0,0744 g AgCl.
$C_{17}H_{18}ON_2+HCl$ (302,6): Ber.: N 9,26 Cl 11,72.
Gef.: N 9,21 Cl 11,62.

Oxalat.

Das basische Oxalat stellt lange, prismatische Nadeln dar, wurde analog dem Oxalat der Ketobase I hergestellt und schmilzt bei 160—161°.

0,1236 g Sbst.: 0,3138 g CO_2, 0,687 g H_2O.
0,1364 g Sbst.: 10,9 ccm N (19°, 747 mm).
$(C_{17}H_{18}ON_2)_2+C_2H_2O_4$ (622,3):
Ber.: C 69,42 H 6,15 N 9,00.
Gef.: C 69,24 H 6,19 N 9,15.

Pikrat.

Das Pikrat wurde durch Vermischen äquivalenter Mengen Pikrinsäure und Dihydrobase VII in ätherischer Lösung hergestellt und stellt kleine, gelbe Nädelchen vom Schmp. 101° dar.

0,1502 g Sbst.: 18,8 ccm N (21°, 748 mm).
$C_{23}H_{21}O_8N_5$ (495,2): Ber.: N 14,14.
Gef.: N 14,30.

Weitere Derivate des 1, 5-Bis-anilino-4-oxo-penten-(2).

Nitrosamin.

1,0 g Dihydrobase VII wurde in 5 ccm 10%iger Salzsäure gelöst und mit 0,6 g (2 Mol.) Natriumnitrit, gelöst in 2 ccm Wasser, versetzt. Das Gemisch wurde mit 50 ccm Wasser verdünnt, der hierauf entstandene Niederschlag abgesaugt und aus 150 ccm Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umgelöst. Lange, flache Prismen vom Schmp. 155°.

0,1097 g Sbst.: 16,6 ccm N (20°, 754 mm).
$C_{17}H_{16}O_3N_4$ (324,2): Ber.: N 17,29.
Gef.: N 17,49.

Das Nitrosamin ist in Alkohol, Essigester und Aceton schwer löslich.

Semicarbazon.

1,3 g Dihydrobase VII wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 3 g Kaliumazetat und 3 g Semicarbazidhydrochlorid in 15 ccm Wasser versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich gelbliche Kristallblättchen ab, die aus Methanol umgelöst wurden. Das Semicarbazon schmilzt nach vorherigem Sintern bei 126°. Der Schmelzpunkt änderte sich nach wiederholtem Umkristallisieren nicht wesentlich. Das Rohprodukt erwies sich bereits als analysenrein.

3,720 mg Sbst.: 9,090 mg CO_2, 2,115 mg H_2O.
0,1062 g Sbst.: 19,6 ccm N (19°, 761 mm).
$C_{18}H_{21}ON_5$ (323,2): Ber.: C 66,83 H 6,55 N 21,67.
Gef.: C 66,64 H 6,36 N 21,61.

Das Semicarbazon ist in Aceton, Essigester und Alkohol löslich.

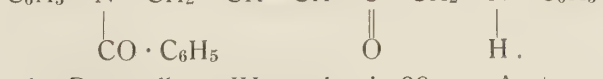
p-Nitrophenylhydrazon.

1,0 g Base VII und 0,6 g p-Nitrophenylhydrazin wurden in 50 ccm Alkohol gelöst. Nach mehreren Tagen zeigten sich am Boden des Gefäßes große, feste Drusen, die beim Zerreiben ein hellgelbes Pulver bildeten. Durch Umlösen aus Methanol wurden bernsteingelbe Prismen erhalten. Schmp. 200—201°.

4,709 mg Sbst.: 11,850 mg CO_2, 2,450 mg H_2O.
0,1120 g Sbst.: 16,6 ccm N (20°, 759 mm).
$C_{23}H_{23}O_2N_5$ (401,2): Ber.: C 68,79 H 5,77 N 17,45.
Gef.: C 68,63 H 5,82 N 17,25.

Das p-Nitrophenylhydrazon ist in Alkohol und Aceton schwer löslich.

VIII. 1-(Benzoyl-anilino)-5-anilino-4-oxo-penten-(2).



3,7 g der Benzoylbase IV wurden in 30 ccm Aceton gelöst und mit Hilfe von Palladium-Bariumsulfat (0,5 g; 2,5% Pd) hydriert. Innerhalb 1 Stunde wurde 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Das Aceton wurde im Vakuum abdestilliert und der kristallinische Rückstand aus Alkohol umgelöst. Unregelmäßig geformte Plättchen vom Schmp. 158°.

3,685 mg Sbst.: 10,480 mg CO_2, 1,975 mg H_2O.
0,1160 g Sbst.: 7,5 ccm N (18°, 758 mm).
$C_{24}H_{22}O_2N_2$ (370,2): Ber.: C 77,80 H 5,99 N 7,57.
Gef.: C 77,56 H 6,00 N 7,56.

Die Verbindung löst sich in wäßrigen Säuren, Aceton, Essigester, Alkohol und Chloroform. Die Ausbeute ist quantitativ. Beim Behandeln der Substanz mit Benzoylchlorid in Pyridin bildet sich in quantitativer Ausbeute das später beschriebene Dibenzoylprodukt IX.

Hydrochlorid.

0,5 g der Ketobase VIII wurden in 10 g Aceton gelöst und tropfenweise mit einer acetonischen Salzsäure versetzt. Das Hydrochlorid fiel sofort mikrokristallin aus. Es ist löslich in Wasser und bildet kleine Nädelchen, die bei 155° schmelzen.

0,1295 g Sbst.: 7,8 ccm N (18°, 763 mm).
0,1749 g Sbst.: 0,0621 g AgCl.
$C_{24}H_{22}O_2N_2+HCl$ (406,6): Ber.: N 6,91 Cl 8,74.
Gef.: N 7,09 Cl 8,78.

Nitrosamin.

0,5 g der Benzoylbase VIII wurden in 50 ccm Aceton gelöst und mit 20 Tropfen 10%iger Salzsäure versetzt. Das ausgefallene Hydrochlorid wurde durch Zusatz von 30 ccm Wasser wieder in Lösung gebracht und eine Lösung von 0,1 g Natriumnitrit in 2 ccm Wasser hinzugegeben. Das Nitrosamin fiel alsbald aus. Es wurde aus Alkohol umkristallisiert. Kleine Plättchen vom Schmp. 146°.

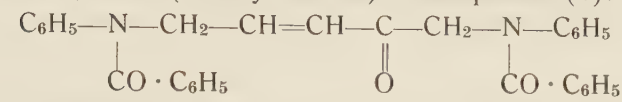
0,1156 g Sbst.: 10,5 ccm N (22°, 756 mm).
$C_{24}H_{21}O_3N_3$ (399,2): Ber.: N 10,53.
Gef.: N 10,46.

Semicarbazon.

Eine alkoholische Lösung von 1,0 g der Base VIII wurde mit einer wäßrigen Lösung von 0,3 g Semicarbazidhydrochlorid und 0,3 g Kaliumazetat gemischt und auf dem Wasserbade 10 Minuten lang erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, bis das ausgeschiedene Kaliumchlorid in Lösung gegangen war. Nach kurzem Stehen setzten sich bräunliche Drusen ab. Nach dem Umlösen aus Alkohol schmolz das Semicarbazon, das gelbliche, verfilzte Nadeln darstellt, bei 205—207°.

2,904 mg Sbst.: 0,413 ccm N (24°, 761 mm).
$C_{25}H_{25}O_2N_5$ (427,2): Ber.: N 16,28.
Gef.: N 16,36.

IX. 1, 5-Bis-(benzoyl-anilino)-4-oxo-penten-(2).



1,0 g Dihydrobase VII und 0,9 g Benzoylchlorid (2,2 Mol.) wurden in 5 g Pyridin gelöst und das Dibenzoylderivat in üblicher Weise isoliert. Kleine Nädelchen vom Schmp. 199—200°.

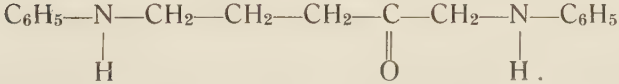
5,060 mg Sbst.: 14,545 mg CO_2, 2,470 mg H_2O.
0,1125 g Sbst.: 5,9 ccm N (20°, 760,5 mm).
$C_{31}H_{26}O_3N_2$ (474,1): Ber.: C 78,46 H 5,53 N 5,91.
Gef.: C 78,39 H 5,47 N 6,11.

p-Nitrophenylhydrazon.

0,24 g der Ketobase IX und 0,07 g p-Nitrophenylhydrazin wurden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein dunkelrotes Öl, das in Äther gelöst wurde. Auf Zusatz von Petroläther fiel das Reaktionsprodukt kristallin aus. Beim Umkristallisieren aus Alkohol wurden gelbe Prismen vom Schmp. 229—230° erhalten.

3,721 mg Sbst.: 9,900 mg CO_2, 1,760 mg H_2O.
$C_{37}H_{31}O_4N_5$ (609,3): Ber.: C 72,87 H 5,13.
Gef.: C 72,56 H 5,29.

X. 1, 5-Bis-anilino-pentanon-(4).



5,3 g Ketobase I wurden mit 100 ccm Alkohol angeschüttelt und mit Hilfe von 0,1 g Platinoxyd hydriert. Die Wasserstoffaufnahme ging bei den einzelnen Versuchen stets über die für 2 Mol. berechnete Menge hinaus, erreichte aber nie mehr als 2,5 Mol. Die Substanz ging im Laufe der Hydrierung in Lösung. Nach dem Filtrieren wurde der Alkohol im Vakuum abdestilliert. Es hinterblieb ein teils öliger, teils kristalliner Rückstand. Im Höchstfalle wurden 3 g Kristalle gewonnen. Die Substanz ist in fast allen organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin und Petroläther, leicht löslich. Aus Alkohol kristallisiert die Verbindung in unregelmäßig geformten Plättchen. Schmp. 134°.

5,028 mg Sbst.: 13,990 mg CO_2, 3,360 mg H_2O.
2,972 mg Sbst.: 0,281 ccm N (26,5°, 749 mm).
$C_{17}H_{20}ON_2$ (268,2): Ber.: C 76,07 H 7,52 N 10,45.
Gef.: C 75,88 H 7,48 N 10,62.

Die Base ist in wäßrigen Säuren löslich und läßt sich hieraus durch Alkali wieder abscheiden.

Hydrochlorid.

Das Hydrochlorid erhält man, indem man eine konzentrierte salzsaure Lösung der Base X bis zur beginnenden Kristallisation einengt. Bequemer und schneller entsteht es in etwa 50%iger Ausbeute, wenn man die Base mit Chlorkohlensäureester folgendermaßen behandelt: 2,0 g der Base werden in 50 ccm Benzol gelöst und die Lösung mit 2,0 g Chlorkohlensäureäthylester versetzt. Nach kurzem Stehen scheidet sich ein mikrokristalliner Niederschlag ab. Durch Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von Äther erhält man lange Nadeln vom Schmp. 241—243°.

5,037 mg Sbst.: 11,015 mg CO_2, 2,940 mg H_2O.
3,727 mg Sbst.: 0,268 ccm N (24°, 758 mm).
9,642 mg Sbst.: 8,060 mg AgCl.
$C_{17}H_{20}ON_2+2HCl$ (341,1):

Ber.:	C 59,80	H 6,50	N 8,21	Cl 20,79.
Gef.:	C 59,64	H 6,53	N 8,24	Cl 20,68.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser. Auf Zusatz von Soda scheidet sich die Base unverändert wieder ab.

Die nebenher entstandene Carboäthoxybase ist ölig. Es gelang nicht, die Base zur Kristallisation zu bringen, auf die Analyse wurde daher verzichtet.

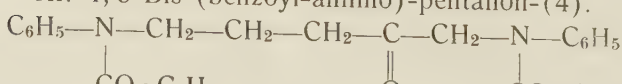
Sulfat.

0,5 g der Tetrahydrobase X wurden in 5 ccm Aceton gelöst und mit 20%iger Schwefelsäure tropfenweise bis zur sauren Reaktion versetzt. Das abgeschiedene schwefelsaure Salz wurde mit Alkohol gewaschen und stellte kleine, zu Drusen zusammengeballte Nädelchen dar. Schmp. 320—322°.

3,519 mg Sbst.: 7,180 mg CO_2, 1,900 mg H_2O.
0,2010 g Sbst.: 13,1 ccm N (21°, 745 mm).
0,1970 g Sbst.: 0,1235 g $BaSO_4$.
$C_{17}H_{20}ON_2+H_2SO_4$ (366,3):

Ber.:	C 55,69	H 6,04	N 7,65	S 8,76.
Gef.:	C 55,64	H 6,04	N 7,42	S 8,61.

XI. 1, 5-Bis-(benzoyl-anilino)-pentanon-(4).

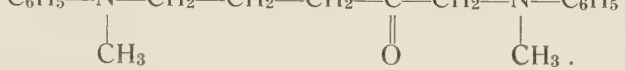


Das Benzoylderivat wurde in üblicher Weise aus der Base X und Benzoylchlorid mittels Pyridin hergestellt. Farblose Prismen vom Schmp. 156—157°.

4,860 mg Sbst.: 13,920 mg CO_2, 2,410 mg H_2O.
$C_{31}H_{28}O_3N_2$ (476,2): Ber.: C 78,12 H 5,93.
Gef.: C 78,12 H 5,60.

Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol.

XII. 1, 5-Bis(N-methylanilino)-pentanon-(4).



0,5 g der Base X wurden mit 2 g Jodmethyl übergossen und im zugeschmolzenen Reagenzglase 1 Stunde lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wurde auf Ton abgepreßt und das Produkt aus Alkohol umkristallisiert. Das jodwasserstoffsaure Salz löst sich in viel Wasser und Alkohol. Aus Alkohol umgelöst, stellt es kleine Prismen vom Schmp. 200 bis 201° dar.

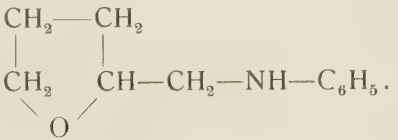
0,1989 g Sbst.: 4,6 ccm N (23°, 755 mm).
0,1018 g Sbst.: 0,1672 g AgJ.
$C_{19}H_{24}ON_2 + 2HJ$ (552,1): Ber.: N 5,08 J 45,98.
Gef.: N 5,18 J 45,44.

0,5 g des Salzes wurden in 20 ccm Wasser gelöst und Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt. Die ölige Abscheidung wurde ausgeäthert und das nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Öl mit Ligroin aufgenommen. Aus der Lösung schied sich die Base in kleinen, balkenförmigen Prismen ab. Schmp. 56—57°.

3,082 mg Sbst.: 0,255 ccm N (24°, 760 mm).
$C_{19}H_{24}ON_2$ (296,2): Ber.: N 9,46.
Gef.: N 9,51.

Die Ausbeute ist quantitativ; die Base ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther leicht löslich.

XIII. Anilino-tetrahydrofuryl-(2)-methan.



3,7 g Benzoylbase IV wurden in 25 ccm Alkohol suspendiert und nach Zusatz von 0,2 g Platinoxyd mit Wasserstoff bei einer Temperatur von 50—60° geschüttelt. Das 1. Mol. Wasserstoff wurde sehr schnell aufgenommen, dann verlangsamte sich die Hydrierungsgeschwindigkeit. Im ganzen wurden 3 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Während der Reduktion ging das Benzoylderivat zunächst vollständig in Lösung. Gegen Ende der Hydrierung schieden sich Kristalle ab, die sich später als Benzanilid erwiesen. Nach beendeter Reaktion wurde der Alkohol im Vakuum abdestilliert und der teils kristalline, teils ölige Rückstand mit Äther aufgenommen, wobei das Benzanilid größtenteils ungelöst blieb. Nach dem Filtrieren wurde der Äther verdampft. Das zurückbleibende Öl wurde in heißem Ligroin gelöst, die Lösung von den letzten Resten Benzanilid befreit und in einem offenen Kolben stehengelassen. Nach mehreren Tagen schieden sich große, farblose Prismen ab, die bei 52° schmolzen.

5,126 mg Sbst.: 14,005 mg CO_2, 3,910 mg H_2O.
3,009 mg Sbst.: 0,210 ccm N (25°, 761 mm).
$C_{11}H_{15}ON$ (177,1): Ber.: C 74,52 H 8,53 N 7,91.
Gef.: C 74,51 H 8,54 N 8,00.

Die Base ist mit Ausnahme von Petroläther in allen organischen Lösungsmitteln löslich.

Hydrochlorid.

0,5 g Anilino-tetrahydrofuryl-(2)-methan (XIII) wurden in 1 ccm Chlorkohlensäureäthylester gelöst. Nach mehrtägigem Stehen hatte sich eine feste Kristallmasse abgeschieden, die auf Ton abgepreßt wurde. Das Produkt wurde in wenig Alkohol gelöst und das doppelte Volumen Äther zugefügt. Nach einigen Stunden schieden sich lange Nadeln ab. Schmp. 152°.

3,708 mg Sbst.: 8,430 mg CO_2, 2,485 mg H_2O.
4,351 mg Sbst.: 0,259 ccm N (27°, 746 mm).
14,641 mg Sbst.: 9,660 AgCl.
$C_{11}H_{15}ON+HCl$ (213,6):
Ber.: C 61,80 H 7,55 N 6,56 Cl 16,60.
Gef.: C 62,00 H 7,50 N 6,65 Cl 16,32.

Das Hydrochlorid löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Die Ausbeute an Hydrochlorid betrug etwa 40%. Ein äquivalenter Teil der Base geht bei der Behandlung mit Chlorkohlensäureester in die Carboäthoxybase über, die unten beschrieben ist.

Carboäthoxyderivat.

1,8 g Anilino-tetrahydrofuryl-(2)-methan (XIII) wurden in einem Scheidetrichter in 5 ccm Chloroform gelöst und 3 g (etwa 3 Mol.) Chlorkohlensäureäthylester hinzugefügt. Die Lösung wurde allmählich mit 34 g 5%iger Kalilauge in der Weise versetzt, daß vor jedem neuen Zusatz kräftig durchgeschüttelt und abgewartet wurde, bis die wäßrige Schicht nur noch schwach alkalisch reagierte. Nach beendeter Reaktion wurden die Schichten getrennt und das Chloroform abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Äther aufgenommen und die Lösung mit angesäuertem Wasser ausgeschüttelt. Der Äther wurde getrocknet und verdampft. Das zunächst ölige Carboäthoxyderivat wurde in wenig Benzol gelöst und die Lösung mit Petroläther versetzt, worauf das Produkt allmählich in Nadeln kristallisierte. Schmp. 73—74°.

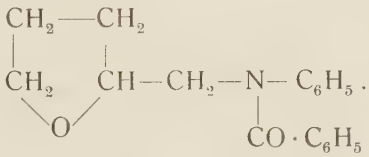
3,793 mg Sbst.: 0,193 ccm N (22°, 748 mm).
$C_{14}H_{19}O_3N$ (249,2): Ber.: N 5,62.
Gef.: N 5,80.

3, 5-Dinitrobenzoylderivat.

1,8 g der Base XIII und 2,8 g 3, 5-Dinitrobenzoylchlorid wurden in 15 ccm Chloroform gelöst. Die Lösung wurde mit 1,4 g Kaliumkarbonat versetzt und einige Zeit geschüttelt. Das rötlich gefärbte Filtrat wurde bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Es hinterblieb eine amorphe Masse, die mit Äther angerieben und in Alkohol gelöst wurde. Beim langsamen Verdunsten des Alkohols schieden sich gelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln ab, die bei 125 bis 126° schmolzen.

2,780 mg Sbst.: 0,270 ccm N (24°, 754 mm).
$C_{18}H_{17}O_6N_3$ (371,2): Ber.: N 11,32.
Gef.: N 11,07.

XIV. Benzoylanilino-tetrahydrofuryl-(2)-methan.



4,7 g 1, 5-Bis-(benzoyl-anilino)-4-oxo-penten-(2) (IX) wurden in 25 ccm Alkohol suspendiert und nach Zusatz von 0,2 g Platinoxyd mit Wasserstoff unter gleichzeitigem Erwärmen auf

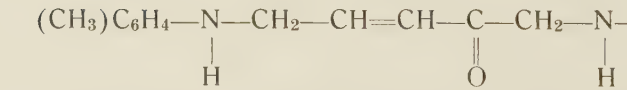
etwa 60° geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme entsprach der für 2 Mol. berechneten Menge. Nach beendeter Reduktion wurde die Lösung im Vakuum auf die Hälfte eingedunstet und zur Kristallisation beiseitegestellt. Durch fraktionierte Kristallisation wurde das Benzoylanilino-tetrahydrofuryl-(2)-methan von dem in Alkohol etwas schwerer löslichen Benzanilid, das während der Hydrierung abgespalten wurde, getrennt. Lange, prismatische Nadeln vom Schmp. 111—112°.

4,389 mg Sbst.: 12,415 mg CO_2, 2,580 mg H_2O.
3,232 mg Sbst.: 0,143 ccm N (23°, 754 mm).
$C_{18}H_{19}O_2N$ (281,2): Ber.: C 76,82 H 6,81 N 4,98.
Gef.: C 77,18 H 6,58 N 5,06.

Die Verbindung löst sich leicht in Aceton und Essigester, etwas schwerer in Alkohol.

Hydrierung des 1-(p-Toluidino)-5-(p-tolylimino)-4-oxo-penten-(2).

XV. 1, 5-Bis-(p-toluidino)-4-oxo-penten-(2).



2,9 g der Ketobase II wurden in 100 ccm Aceton gelöst und mit Hilfe von Palladium-Bariumsulfat (0,5 g; 2,5% Pd) hydriert. Innerhalb 1 Stunde wurde die 1 Mol. entsprechende Menge Wasserstoff aufgenommen. Das aus der im Vakuum verdampften Lösung erhaltene Rohprodukt schmolz zwischen 130 und 136°. Beim Umkristallisieren aus Alkohol zeigten sich zwei verschiedene Kristallformen, kleine feste Drusen und lange verfilzte Nadeln. Die Schmelzpunkte und der Mischschmelzpunkt der beiden mechanisch getrennten Formen waren unscharf und lagen bei etwa 130°. Nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol wurde schließlich ein einheitlich aussehendes Produkt vom Schmp. 157° erhalten.

5,211 mg Sbst.: 14,860 mg CO_2, 3,510 mg H_2O.
3,480 mg Sbst.: 0,294 ccm N (24°, 759 mm).
$C_{19}H_{22}ON_2$ (294,2): Ber.: C 77,50 H 7,54 N 9,52.
Gef.: C 77,77 H 7,54 N 9,70.

Die Base löst sich in Alkohol, Benzol, Pyridin und Äther. In verdünnter Salzsäure löst sich die Base farblos auf.

Nitrosamin.

1,0 g der Dihydrobase XV wurde in 5 g 10%iger Salzsäure gelöst und mit 0,5 g (2 Mol.) Natriumnitrit, gelöst in 2 ccm Wasser, versetzt. Das Nitrosamin schied sich sofort ab. Es wurde aus Alkohol umkristallisiert und zeigte den Schmp. 163°.

0,1060 g Sbst.: 14,6 ccm N (19°, 760 mm).
$C_{19}H_{20}O_3N_4$ (352,2): Ber.: N 15,91.
Gef.: N 16,10.

Die Verbindung ist in Alkohol schwer löslich.

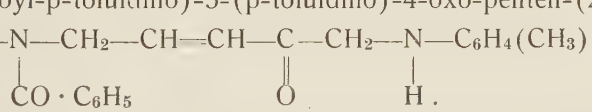
p-Nitrophenylhydrazon.

0,6 g Dihydrobase XV wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und 0,35 g p-Nitrophenylhydrazin hinzugefügt. Die Mischung wurde 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt und dann beiseitegestellt. Über Nacht schieden sich gelbe Kristalle ab, die aus Methanol umgelöst wurden. Schmp. 176—177°.

5,218 mg Sbst.: 13,365 mg CO_2, 2,870 mg H_2O.
3,179 mg Sbst.: 0,449 ccm N (21°, 743 mm).
$C_{25}H_{27}O_2N_5$ (429,3): Ber.: C 69,89 H 6,34 N 16,32.
Gef.: C 69,90 H 6,15 N 16,24.

Das p-Nitrophenylhydrazon ist in heißem Alkohol löslich.

XVI. 1-(Benzoyl-p-toluidino)-5-(p-toluidino)-4-oxo-penten-(2).

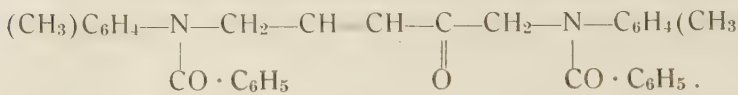


4 g der Monobenzoylbase V wurden in 50 ccm Aceton gelöst und nach Zusatz von Palladium-Bariumsulfat mit Wasserstoff geschüttelt. Nach ungefähr 1 Stunde war die für 1 Mol. berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Die Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert und im Vakuum bis zur Kristallisation eingedunstet. Die aus Alkohol umgelösten Kristalle schmolzen bei 160—161°.

4,580 mg Sbst.: 13,140 mg CO_2, 2,680 mg H_2O.
3,141 mg Sbst.: 0,196 ccm N (23°, 759 mm).
$C_{26}H_{26}O_2N_2$ (398,2): Ber.: C 78,35 H 6,58 N 7,04.
Gef.: C 78,25 H 6,55 N 7,19.

Die Verbindung löst sich leicht in Aceton und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol.

XVII. 1, 5-Bis-(benzoyl-p-toluidino)-4-oxo-penten-(2).



Das Produkt entsteht beim Benzoylieren der eben beschriebenen Monobenzoylbase XVI. Die gleiche Benzoylverbindung entsteht auch aus der Dihydrobase XV.

1,0 g Dihydrobase XV wurde in 5 g Pyridin gelöst und mit 1,0 g Benzoylchlorid versetzt. Die Lösung wurde nach dem Abkühlen mit 50 ccm Wasser verdünnt. Dabei schieden sich Öltropfen aus, die bald kristallinisch erstarrten. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Äther wurde die Substanz aus Alkohol umkristallisiert. Feine, sternförmig angeordnete Nadeln, Schmp. 168°.

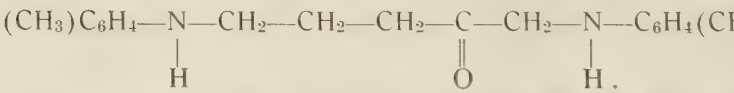
5,200 mg Sbst.: 15,015 mg CO_2, 2,780 mg H_2O.
0,1592 g Sbst.: 7,6 ccm N (20°, 756 mm).
$C_{33}H_{30}O_3N_2$ (502,3): Ber.: C 78,84 H 6,02 N 5,58.
Gef.: C 78,75 H 6,12 N 5,53.

p-Nitrophenylhydrazon.

0,5 g des Dibenzoylderivates XVII wurden in 20 g Alkohol gelöst und mit 0,15 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Die Mischung wurde 10 Minuten lang erwärmt und dann zur Kristallisation beiseitegestellt. Nach einigen Tagen schieden sich Kristalle ab, die aus Methanol umgelöst wurden. Plättchen vom Schmp. 208—209°.

2,932 mg Sbst.: 0,281 ccm N (24°, 760 mm).
$C_{39}H_{35}O_4N_5$ (637,3): Ber.: N 10,99.
Gef.: N 11,01.

XVIII. 1, 5-Bis-(p-toluidino)-pentanon-(4).



10,0 g p-Toluidin-Ketobase II wurden in 100 ccm Alkohol suspendiert und mit Hilfe von Platinoxyd hydriert. Die Wasserstoffaufnahme ging etwas über die für 2 Mol. berechnete Menge hinaus. Der Alkohol wurde im Vakuum auf etwa 1/3 des ursprünglichen Volumens abdestilliert. Es kristallisierten große Plättchen vom Schmp. 126°. Gleichzeitig hatte sich eine kleine Menge einer öligen Substanz abgeschieden, die nicht weiter untersucht wurde. Die Kristalle wurden aus Ligroin umgelöst. Feine rhombische Plättchen, Schmp. 132°.

4,755 mg Sbst.: 13,415 mg CO_2, 3,440 mg H_2O.
2,903 mg Sbst.: 0,243 ccm N (22,5°, 753 mm).
$C_{19}H_{24}ON_2$ (296,2): Ber.: C 76,97 H 8,17 N 9,46.
Gef.: C 76,95 H 8,10 N 9,58.

Die Base löst sich leicht in Benzol, Alkohol, Pyridin, Aceton und Essigester, schwerer in Ligroin und Petroläther. In Säuren ist die Base leicht löslich und wird auf Zusatz von Alkali wieder abgeschieden.

Sulfat.

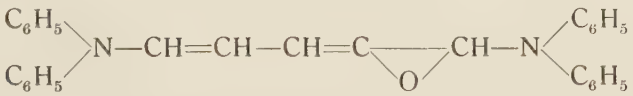
0,5 g der oben beschriebenen Base XVIII wurden in 5 ccm 10%iger Schwefelsäure gelöst. Nach kurzer Zeit schied sich das Sulfat in kleinen Prismen ab. Schmp. 250—253°.

0,0706 g Sbst.: 41,6 mg $BaSO_4$.
$C_{19}H_{24}ON_2 + H_2SO_4$ (394,3): Ber.: S 8,13.
Gef.: S 8,09.

Das Sulfat läßt sich aus Alkohol und Aceton umlösen.

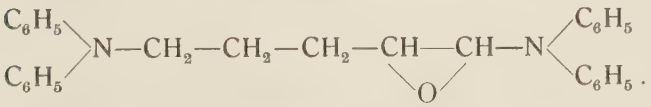
Hydrierung des 1, 5-Bis-diphenylamino-4, 5-oxido-pentadien-(1, 3).

Die Farbstoffbase 1, 5-Bis-diphenylamino-4, 5-oxido-pentadien-(1, 3)

XIX. 

wurde nach Ritterling [15]) hergestellt.

XX. 1, 5-Bis-diphenylamino-4, 5-oxido-pentan



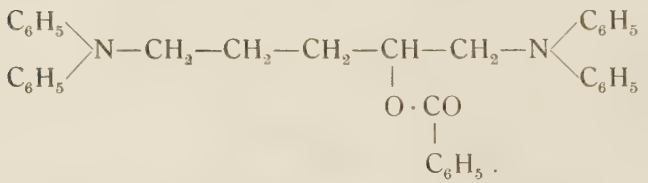
7,0 g der Farbstoffbase XIX wurden in 200 ccm Alkohol gelöst und in Gegenwart von 0,3 g Platinoxyd hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug etwas über 2,5 Mol. Das während der Hydrierung ausfallende Dihydroprodukt (siehe später) wurde durch Erwärmen

15) Dissertation, Berlin 1935.

auf 50° in Lösung gebracht. Nach der Aufnahme des 1. Mol. Wasserstoff ging die Reduktion nur sehr langsam vonstatten. Als Stillstand eingetreten war, wurde der Alkohol im Vakuum abdestilliert. Es hinterblieb ein zähflüssiges Öl, das in Petroläther gelöst wurde. Beim Verdunsten des Petroläthers schied sich zunächst eine kristallinische und hernach eine ölige Substanz ab. Im ganzen wurden 2 g Kristalle und etwa 5 g Öl gewonnen. Die Kristalle wurden nochmals aus Ligroin umgelöst. Große Plättchen, Schmp. 147°.

3,260 mg Sbst.: 9,885 mg CO_2, 1,895 mg H_2O.
$C_{29}H_{28}ON_2$ (420,2): Ber.: C 82,81 H 6,72.
Gef.: C 82,70 H 6,51.

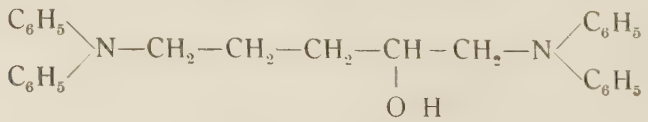
XXI. 1, 5-Diphenylamino-4-(benzoyl-oxy)-pentan.



2 g des bei der soeben beschriebenen Hydrierung anfallenden Öles wurden in 2 g Benzoylchlorid gelöst und über Nacht stehengelassen. Die erstarrte Masse wurde auf Ton abgepreßt, mit Äther gewaschen und in wenig Alkohol gelöst. Auf Zusatz von Äther schieden sich farblose Kristalle ab, die aber keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten. Erwartungsgemäß erwies sich die Substanz als halogenhaltig. Einige Analysen ergaben jedoch einen geringeren Gehalt an Chlorwasserstoff, als die Berechnung erforderte. Durch wiederholtes Umkristallisieren wurde die Substanz schließlich halogenfrei und schmolz scharf bei 176°.

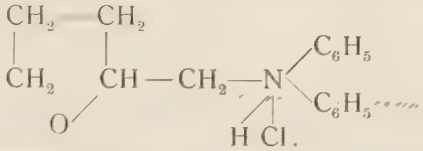
3,392 mg Sbst.: 0,162 ccm N (20,5°, 756 mm).
$C_{36}H_{34}O_2N_2$ (526,3): Ber.: N 5,33.
Gef.: N 5,53.

Die ölige Substanz, die als Hauptprodukt bei der Hydrierung der Base XIX erhalten wurde, stellt also im wesentlichen das Hexahydroderivat der Base XIX dar von der Formel



ist also als 1, 5-Diphenylamino-pentanol-(4) zu bezeichnen. Dafür spricht auch die nachstehend beschriebene Spaltung der Base.

XXII. Diphenylamino-tetrahydrofuryl-(2)-methan (Hydrochlorid).



2 g des bei der Hydrierung der Substanz XIX ölig anfallenden Produktes [1, 5-Diphenylamino-pentanol-(4)] wurden mit 25%iger Salzsäure verrührt. Hierbei wurde die Substanz allmählich fest. Die Masse wurde auf Ton abgepreßt und in salzsäurehaltigem, absolutem Alkohol gelöst. Aus der Lösung schieden sich auf Zusatz von Äther Kristalle ab, die aber keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten. Bei der näheren Untersuchung stellte sich das Produkt als ein Gemisch von zwei verschiedenen Salzen heraus, das schließlich durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden konnte. Das eine Salz wurde als Diphenylaminhydrochlorid identifiziert. Das andere Salz war das Hydrochlorid des Diphenylamino-tetrahydrofuryl-(2)-methans. Es stellt farblose prismatische Nadeln dar und schmilzt bei 182—183°.

3,267 mg Sbst.: 8,435 mg CO_2, 2,000 mg H_2O.
3,723 mg Sbst.: 0,158 ccm N (25°, 754 mm).
13,808 mg Sbst.: 7,090 mg AgCl.
$C_{17}H_{19}ON+HCl$ (289,4):
Ber.: C 70,43 H 6,96 N 4,73 Cl 12,25.
Gef.: C 70,42 H 6,85 N 4,82 Cl 12,70.

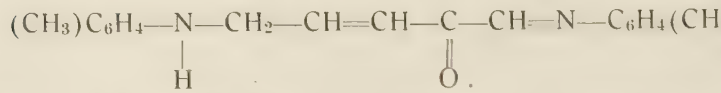
Zu der Hydrierung der Diphenylaminfarbbase ist noch folgendes nachzutragen. Verwendet man an Stelle von Platinoxyd Palladium-Bariumsulfat, so nimmt die Substanz nur 1 Mol. Wasserstoff auf. Das Hydrierungsprodukt zeigt, aus Methanol umgelöst, den Schmp. 180—181°.

3,255 mg Sbst.: 9,950 mg CO_2, 1,770 mg H_2O.
0,1407 g Sbst.: 8,3 ccm N (20°, 759 mm).
$C_{29}H_{26}ON_2$ (418,2): Ber.: C 83,21 H 6,27 N 6,70.
Gef.: C 83,37 H 6,09 N 6,89.

Das Produkt läßt sich nicht acylieren und reagiert nicht mit Carbonylreagenzien. Die Oxidogruppe ist also bei der Hydrierung intakt geblieben. Es konnte nicht festgestellt werden, welche von den zwei Doppelbindungen des Ausgangsstoffes XIX hydriert worden ist. Oxydationsversuche verliefen ohne Erfolg.

Darstellung anderer Ketobasen.

XXIII. 1-(m-Toluidino)-5-(m-tolylimino)-4-oxo-penten-(2).

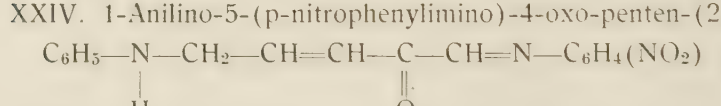


Zu 5 g Furfurol wurden langsam unter Umschwenken und Kühlung 11 g m-Toluidin gegeben. Das Gemisch wurde über Nacht stehengelassen und darauf in 20 g Äther gelöst. Nach mehrtägigem Stehen wurde die dunkel gefärbte Lösung mit dem gleichen Volumen Benzin versetzt und verschlossen beiseitegestellt. Nach einigen Tagen zeigten sich Kristalle, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Alkohol umgelöst wurden. Insgesamt wurde eine Ausbeute von 30% erreicht. Schwach gelblich gefärbte Plättchen. Schmp. 114°.

5,042 mg Sbst.: 14,375 mg CO_2, 3,070 mg H_2O.
2,763 mg Sbst.: 0,239 ccm N (26°, 747 mm).
$C_{19}H_{20}ON_2$ (292,2): Ber.: C 78,03 H 6,90 N 9,59.
Gef.: C 77,76 H 6,81 N 9,70.

Beim Verdunsten der Mutterlauge blieben harzige Massen zurück, aus denen sich keine Kristalle mehr isolieren ließen.

XXIV. 1-Anilino-5-(p-nitrophenylimino)-4-oxo-penten-(2).



2,2 g Furfuryliden-p-nitranilin [16]) wurden mit 1,0 g Anilin auf dem Wasserbade erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Die nach dem Erkalten fest gewordene Masse wurde in 20 g Essigester gelöst. Nach einigen Tagen zeigten sich Kristalle, die bei 186—187° schmolzen. Ausbeute etwa 60%. Kleine, gelbe Nädelchen.

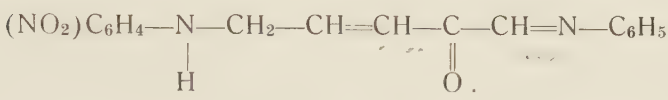
5,108 mg Sbst.: 12,255 mg CO_2, 2,280 mg H_2O.
2,610 mg Sbst.: 0,312 ccm N (25,5°, 743 mm).
$C_{17}H_{15}O_3N_3$ (310,1): Ber.: C 65,78 H 4,88 N 13,55.
Gef.: C 65,58 H 5,01 N 13,37.

Die Base löst sich in Aceton und Essigester, etwas schwerer in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von verdünnter

16) O. Fischer, Balling u. Aldinger, Journ. f. prakt. Chem. **100,** 105 (1920).

Salzsäure nicht rot gefärbt. Wird zu einer Lösung der Base in Chloroform Maleinsäureanhydrid hinzugefügt, so kristallisiert allmählich aus der Lösung Maleinsäure-mono-nitranilid aus.

XXV. 1-(p-Nitranilino)-5-phenylimino-4-oxo-penten-(2).



2 g Furfurol und 2 g Anilin wurden gemischt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach mehrstündigem Stehen wurde das dickflüssige Kondensationsprodukt von dem abgeschiedenen Wasser befreit und mit 2,8 g p-Nitranilin auf dem Wasserbade geschmolzen. Die erkaltete Mischung wurde mit Äther aufgenommen und die Lösung zur Kristallisation mehrere Tage stehengelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt. Aus der Mutterlauge resultierten weitere Mengen, so daß eine Ausbeute von 60% erreicht wurde. Die Base wurde aus Essigester umgelöst. Gelbe Nadeln vom Schmp. 190—191°.

0,1334 g Sbst.: 15,4 ccm N (18°, 757 mm).
$C_{17}H_{15}O_3N_3$ (310,1): Ber.: N 13,55.
Gef.: N 13,49.

Die Base färbt sich mit Säuren nicht rot. Sie ist in fast allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, in Pyridin löst sie sich etwas leichter. Versetzt man die Lösung der Base in Chloroform mit Maleinsäureanhydrid, so kristallisiert aus der Lösung langsam Maleinsäure-monoanilid.

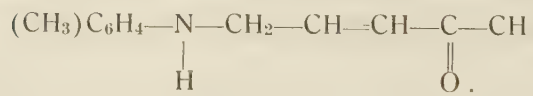
Benzoylderivat.

3,0 g der oben beschriebenen Ketobase XXV wurden in 30 g Pyridin gelöst und unter Kühlung mit 1,7 g Benzoylchlorid versetzt. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fiel ein schnell erstarrendes Öl aus. Aus Essigester umgelöst, zeigte das Benzoylderivat einen Schmelzpunkt von 221—222°. Große, gelbe Prismen.

5,235 mg Sbst.: 13,345 mg CO_2, 2,230 mg H_2O.
3,226 mg Sbst.: 0,289 ccm N (25°, 758 mm).
$C_{21}H_{20}O_4N_3$ (415,2): Ber.: C 69,37 H 4,86 N 10,13.
Gef.: C 69,52 H 4,77 N 10,24.

Die Verbindung ist in warmem Alkohol und Essigester löslich.

XXVI. 1-(p-Toluidino)-5-phenylimino-4-oxo-penten-(2).



10, 0 g Furfuryliden-anilin [17]) wurden mit 6,5 g p-Toluidin auf dem Wasserbade geschmolzen. Die erkaltete Masse wurde mit 20 ccm Äther verrieben und in 50 g Essigester gelöst. Nach zwei Tagen hatten sich Kristalle abgeschieden, die durch Waschen mit viel Äther und etwas Essigester von den anhaftenden Schmieren befreit wurden. Die leicht gelb gefärbten Kristalle wurden aus Essigester umgelöst. Schmp. 171—173°.

4,218 mg Sbst.: 12, 035 mg CO_2, 2,350 mg H_2O.
$C_{18}H_{18}ON_2$ (278,2): Ber.: C 77,65 H 6,52.
Gef.: C 77,82 H 6,23.

Die Base löst sich leicht in Alkohol, Essigester und Aceton.

Reaktionen zwischen Furfurol, Anilin und Piperidin.

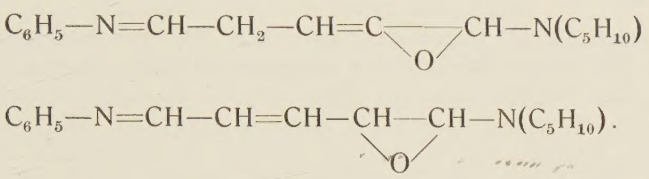
5 g Furfurol und 4 g Piperidin wurden unter Kühlung gemischt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden sich selbst überlassen und dann in 25 g Alkohol gelöst. Der Lösung wurden 5 g Anilin (1 Mol.) zugesetzt, worauf sie verschlossen stehengelassen wurde. Die zunächst gelbe Lösung färbte sich allmählich dunkelbraun. Nach 1—2 Tagen hatten sich bräunliche Kristalle abgeschieden, die abgesaugt und zur Entfernung harziger Beimengungen mit wenig Essigester oder Aceton gewaschen wurden. Ausbeute 6 g. Die Substanz läßt sich aus Aceton oder Benzol umlösen und wurde auf diese Weise in farblosen Nadeln vom Schmp. 148° erhalten.

0,1249 g Sbst.: 0,3433 g CO_2, 0,0896 g H_2O.
0,1253 g Sbst.: 11,8 ccm N (22°, 760 mm).
$C_{16}H_{20}ON_2$ (256,2): Ber.: C 74,95 H 7,87 N 10,94.
Gef.: C 74,96 H 8,03 N 10,95.

Die Base ist leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol, Aceton und Essigester. Sie ist äußerst säureempfindlich. Es ließen sich daher keine Salze, nicht einmal das Pikrat oder Goldchloriddoppelsalz darstellen. Die salzsaure Lösung färbt sich bald rötlich und wird dann immer dunkler, während sich braune Flocken abscheiden. Im Filtrat sind Piperidin und Anilin nachweisbar, nicht aber Furfurol. Auch in wasserfreiem Medium tritt durch Säuren

17) de Chalmot, A. **271**, 12 (1892).

sofort Zersetzung ein. Nach diesem Verhalten dürfte der Base eine der zwei nachstehenden Formeln zukommen:



Ein zweiter basischer Stoff aus Furfurol, Piperidin und Anilin, isomer mit der vorstehend beschriebenen Base, wurde erhalten, als die Reaktion mit überschüssigem Piperidin (2 Mol. oder mehr) durchgeführt wurde.

5 g Furfurol (1 Mol.) wurden unter Kühlung mit 8 g Piperidin (2 Mol.) gemischt. Nach einstündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch in der gleichen Gewichtsmenge Alkohol gelöst und mit 5 g Anilin versetzt. Die nach Ablauf von 24 Stunden abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und mit Alkohol oder wenig Aceton gewaschen. Aus der Mutterlauge kristallisierte eine zweite, weniger reine, Fraktion, insgesamt betrug die Ausbeute 5,5 g. Beim Umkristallisieren aus wenig Alkohol wurden lange, farblose Nadeln erhalten, die jedoch keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten. Die Substanz schmolz nach vorherigem Sintern bei 115°.

0,1236 g Sbst.: 0,3292 g CO_2, 0,0873 g H_2O.
0,1256 g Sbst.: 0,3342 g CO_2, 0,0906 g H_2O.
0,1241 g Sbst.: 11,4 ccm N (20°, 759 mm).
0,1243 g Sbst.: 11,7 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{16}H_{20}ON_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (265,2):	Ber.:	C 72,40	H 7,98	N 10,57.
	Gef.:	C 72,64	H 7,90	N 10,70.
		C 72,57	H 8,07	N 10,80.

Die Analysen stimmen auf die angegebene Formel mit ½ Mol. Kristallwasser.

Kristallwasser-Bestimmung: Die Substanz wurde 12 Stunden lang im Vakuum über P_2O_5 bei 80° getrocknet. 0,9074 g Substanz erlitten 0,0292 g Gewichtsverlust, entsprechend ½ Mol. Kristallwasser.

Die getrocknete Substanz wurde aus trockenem Benzol umgelöst und dann analysiert.

0,1269 g Sbst.: 0,3473 g CO_2, 0,0884 g H_2O.

$C_{16}H_{20}ON_2$ (256,2):	Ber.:	C 74,95	H 7,87.
	Gef.:	C 74,64	H 7,80.

Im Gegensatz zu der isomeren Base vom Schmelzpunkt 148° ist diese zweite Base säurebeständig. Es lassen sich leicht Salze darstellen.

Hydrochlorid. Die Base wurde mit 10%iger Salzsäure übergossen. Sie löste sich rasch mit schwach gelblicher Farbe auf. Nach kurzer Zeit begann sich das Hydrochlorid kristallin abzuscheiden. Ausbeute fast quantitativ. Aus Alkohol umgelöst, bildet das Salz farblose Nadeln, die keinen deutlichen Schmelzpunkt erkennen lassen, da, bevor dieser erreicht ist, schon Zersetzung eintritt (180—190°).

0,1390 g Sbst.: 11,5 ccm N (18°, 751 mm).
0,2064 g Sbst.: 7,05 ccm n/10 $AgNO_3$ (Volh.).
$C_{16}H_{20}ON_2+HCl$ (292,6): Ber.: N 9,57 Cl 12,12.
Gef.: N 9,59 Cl 12,11.

Das Salz ist löslich in Wasser, die Base läßt sich mit Alkali unverändert wieder abscheiden.

Pikrat.

Das Pikrat fällt auf Zusatz von Pikrinsäure zu der ätherischen Lösung der Base als gelber kristalliner Niederschlag aus. Der Schmelzpunkt ist auch hier wegen vorher eintretender Zersetzung nicht scharf, er liegt bei 145°.

0,1296 g Sbst.: 0,2576 g CO_2, 0,0725 g H_2O.
0,1116 g Sbst.: 14,0 ccm N (19°, 758 mm).
$C_{22}H_{23}O_8N_5$ (485,2): Ber.: C 54,41 H 4,79 N 14,44.
Gef.: C 54,38 H 4,88 N 14,60.

Über die Konstitution der Base läßt sich auf Grund der bisherigen Beobachtungen etwas Genaues nicht aussagen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin auf Anregung und unter Leitung des Herrn Dozenten Dr. phil. habil. Th. Boehm ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Dr. Boehm für das mir entgegengebrachte Wohlwollen und die mir bei meiner Arbeit gewährte Unterstützung meinen Dank auszusprechen.

Zu bleibendem Danke für sein stetes Interesse und die mir zuteil gewordene weitgehende Unterstützung bin ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. C. Mannich, Direktor des Pharmazeutischen Instituts der Universität Berlin, verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 23. Mai 1910 wurde ich, Johannes Meyer, als Sohn des Volksschullehrers Udo Meyer und seiner Ehefrau Elise geb. Hildebrand in Berlin-Oberschöneweide geboren. Die Reifeprüfung bestand ich Ostern 1928 am Humboldt-Realgymnasium zu Berlin-Oberschöneweide.

Meine praktische Ausbildung als Apotheker erhielt ich in Berlin. Nach bestandenem Vorexamen war ich 1½ Jahre in Berlin als Apothekerassistent tätig. Vom Wintersemester 1931/32 an studierte ich Pharmazie und Chemie in Berlin. Im Oktober 1933 bestand ich die pharmazeutische Staatsprüfung. Im Oktober 1934 legte ich das Verbandsexamen ab und begann anschließend mit der Bearbeitung meiner Dissertation, die ich Ostern 1937 zum Abschluß brachte.